



特 許 願

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

 昭和50年7月24日
 特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 トリウムを含有しない光学ガラス
2. 発明者
住所 神奈川県相模原市小山1の15の44
氏名 中原宗雄 (ほか1名)
3. 特許出願人
住所 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号
氏名 株式会社 小原光学硝子製造所
(印) 代表者 秋田 忠 義
4. 代理人 千代田
住所 東京都中央区西1丁目45番8号
氏名 (2143) 井 雄 士 飯 塚 誠 厚
(電話 330-5689)
5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 願書副本	1 通
(4) 委任状	1 通
(5) 審査請求書	1 通

方式
審査

50 090637

①特開昭 52-14607

④公開日 昭52.(1977) 2. 3

②特願昭 50-90637

②出願日 昭50.(1975) 7.24

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

7417 41

②日本分類

21 A22

⑤Int.Cl.²

C03C 3/08

C03C 3/30

明 細 書

1 発明の名称

トリウムを含有しない光学ガラス

2 特許請求の範囲

重量百分率で下記の組成よりなるトリウムを含有しない光学ガラス。

Br ₂ O ₃	11 ~ 24 %
SiO ₂	5.5 ~ 12 %
La ₂ O ₃	2.0 ~ 4.5 %
Gd ₂ O ₃	1.0 ~ 4.0 %
ZrO ₂	0 ~ 1.0 %
Ta ₂ O ₅	0 ~ 2.0 %
但し、ZrO ₂ + Ta ₂ O ₅	5 ~ 2.5 %
WO ₃	0 ~ 5 %
GeO ₂	0 ~ 5 %
Y ₂ O ₃ および(または)YF ₃	0 ~ 5 %
Nb ₂ O ₅	0 ~ 5 %
HfO ₂	0 ~ 5 %
TiO ₂	0 ~ 2 %
SnO ₂	0 ~ 5 %

Na₂O, K₂O, Li₂O の一成分又はこれらの合計0
 ~ 1 %, BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, PbO, Al₂O₃, BaF₂,
 SrF₂, CaF₂, MgF₂, ZnP₂, AlF₃ の一成分又はこれらの
 合計2 %未満。

3 発明の詳細な説明

本発明は従来高屈折低分散領域の光学ガラスを製造する際に、比較的多く使用されていた放射性物質であるThO₂を全く含有せず、更にCdO, BeO等の有害物質も使用せず、しかもそれら有害な物質を使用している高屈折低分散性の既知の光学ガラスと同等の光学的性能を有する光学ガラスに関するものであつて、特にnd 178~183, vd 44~48の光学的性能を有し、本質的にBr₂O₃-SiO₂-La₂O₃-Gd₂O₃-ZrO₂および(または)Ta₂O₅系よりなることを特徴とするガラスである。

従来、高屈折低分散領域の光学ガラスでThO₂を全く含まないものとしては、多量のLa₂O₃を含むもの、あるいは比較的多量のLa₂O₃, Gd₂O₃を含むもの等いくつかの特許が出願公告されている。これらの特許の中で、例えばドイツ特許

1008,455, 日本特許公告公報 昭 36-2936, 昭 36-12768, 昭 36-13415, 昭 43-2106等に記載されているように多量の La_2O_3 を含む組成のガラスは安定性を欠き、本発明の目的とする光学性能の光学ガラスを製造するのに適さない。更に、例えば英国特許 1183996, 日本公開特許公報 昭 48-23809, 昭 48-37410, 昭 48-61517, 昭 49-55705等に記載されているように La_2O_3 , Gd_2O_3 を含む組成のガラスも、やはり本発明の目的とする光学性能の範囲においては、失透に対する安定性を欠き、大量生産し得るほど安定なものといえない。

本発明はこのような高屈折低分散領域において、大量生産し得る安定性をもつ光学ガラスを見出した点に特徴を有するものである。即ち、ガラス形成酸化物として特定範囲の含有量の B_2O_3 と SiO_2 を存在せしめ、これに比較的多量の La_2O_3 及び Gd_2O_3 と、比較的少量の ZrO_2 および(または) Ta_2O_5 とを導入し、これらを全て必須成分として用いることにより、又従来のガラスに比べ Al_2O_3

SiO_2 は B_2O_3 と同様ガラス形成酸化物であり、本発明の組成系において、熔融時の粘性を増大させることによつて防失透剤として作用するが、更に失透析出温度自体を低下させる作用があるため防失透剤としての効果が顕著となることを見出されたものである。従つて、安定性に与える SiO_2 含有量の影響は大きく、その量が 55% より少ないと急激に失透を析出する様になり、量産規模の製造には適さない。又 SiO_2 が 12% を越えると未溶解物が増大し均質なガラスを得ることができなくなる。従つて B_2O_3 , SiO_2 は本発明においては B_2O_3 11~24%, SiO_2 55~12% の範囲でなくてはならない。

La_2O_3 は本発明の如き高屈折低分散領域のガラスには必要な成分であるが、その量が 45% より多いと失透傾向が著しく悪化し、安定なガラスとなり得ず、20% より少ないと本発明の目的とする光学恒数を得ることはできない。

Gd_2O_3 は La_2O_3 と同様ガラスに高屈折低分散性を与えるため必要な成分であるが、その量が 40%

特開 昭 52-14607 (2)

やアルカリ土類金属の酸化物等の成分を必須とすることなく、 ThO_2 を含まずしかも量産規模での製造が十分に可能な従来になく安定なガラスをつくることのできることを見出したものである。

本発明のガラスを重量百分率で示すと次の如くである。 B_2O_3 11~24%, SiO_2 55~12%, La_2O_3 20~45%, Gd_2O_3 10~40%, ZrO_2 0~10%, Ta_2O_5 0~20%。但し $\text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 5~25%, WO_3 0~5%, GeO_2 0~5%, Y_2O_3 および(または) YF_3 0~5%, Nb_2O_5 0~5%, HfO_2 0~5%, TiO_2 0~2%, SnO_2 0~3%, Na_2O , K_2O , Li_2O の一成分又はこれらの合計 0~1%, BaO , SrO , CaO , MgO , ZnO , PbO , Al_2O_3 , BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 , MgF_2 , ZnF_2 , AlF_3 の一成分又はこれらの合計 2% 未満。

ここで B_2O_3 は周知の如くガラス形成酸化物であるが、11% より少ないと失透傾向が著しく増大し、量産規模の製造に適さない。又、 B_2O_3 が 24% を越えると本発明の光学恒数を満足し得なくなる。

を越えると熔融中に急激に分相を生じるようになり、もはや均質なガラスを得ることができなくなり、10% より少ないと本発明の目的とする光学恒数を得ることはできない。

ZrO_2 は La_2O_3 にくらべて屈折率を高め 10% までは安定なガラスを作るのに有効であるが、それを越えると失透傾向を著しく悪化させ、安定なガラスをつくることができなくなる。

Ta_2O_5 は La_2O_3 とほぼ同じ屈折率をガラスに与え、20% までは安定なガラスを作るのに有効であるが、これを越えると熔融中に未溶解物を生じてもはや安定なガラスを得ることはできなくなる。又 ZrO_2 と Ta_2O_5 の合計量が 5% 未満、或は 25% を越えると、本発明の目的とする光学恒数および安定性が維持できなくなる。

以上の結果を総合してみると B_2O_3 11~24%, SiO_2 55~12% の領域において安定なガラスを得るための各成分の限界量はそれぞれ La_2O_3 20~45%, Gd_2O_3 10~40%, ZrO_2 および(または) Ta_2O_5 5~25% である。又次に述べる成分は本発明において必須成分で

特開 昭52-14807 (3)

はないが、それぞれ限界範囲内で使用すれば光学性能、安定性について有効な作用を及ぼす。即ち、 WO_3 は失透傾向を減少するのに有効であるが、5%を越えるとガラスに着色を与えるので好ましくない。

GeO_2 は従来 B_2O_3 、 SiO_2 と同様にガラス形成酸化物とみなされているが、本発明において5%までの導入は粘性の増大及び失透傾向の減少に有効である。

Y_2O_3 は La_2O_3 と類似した性質を有する成分であり、本発明においては La_2O_3 のかわりに5%までの導入は安定なガラスをつくるのに有効であるが、これを越えると失透傾向を著しく悪化させ安定なガラスをつくることができなくなる。

Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O は溶融時の SiO_2 を容易に溶解させる融剤としての作用のために、それぞれの一成分又はこれらの合計1%までの導入は有効であるがこれを越えると失透傾向が極端に増加するので好ましくない。

HfO_2 、 TiO_2 はそれぞれ屈折率を高め、次に示す

限界範囲内で安定なガラスをつくるのに有効であるが、それを越えるとアツベ数 (ν_d) が小さくなって本発明の目的とする光学性能からはずれてしまうので、 HfO_2 0~5%、 TiO_2 0~2%の範囲が適当である。

HfO_2 5%および SnO_2 3%までの導入は失透傾向を減少するのに有効である。

BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 ZnO 、 PbO および Al_2O_3 は溶融時に SiO_2 を容易に溶解させる作用があり、 Al_2O_3 はこれの他に前述の GeO_2 による分相の防止剤としての作用がある。そして、これらの一成分又はこれらの合計量を2%未満導入することは有効であるが、それを越えると失透傾向が増加するので好ましくない。

更に BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 ZnO 、 Al_2O_3 等の酸化物のかわりに BaF_2 、 SrF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 ZnF_2 、 AlF_3 等の弗化物の導入も前述の効果に対して有効であるが、これらの一成分又はこれらの合計量が2%を越えると失透傾向あるいはガラスの均質性を悪化させるので好ましくない。

同様に Y_2O_3 のかわりに、5%までの YF_3 の導入も可能であるがこれを越えると弗素の揮発のために、もはや均質なガラスを得ることができなくなる。

表1に重量百分率(%)で示された本発明による実施例のガラス組成とその光学性能を示す。

表 1

例	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3	GeO_2	ZrO_2	Ta_2O_5			n_d	ν_d
1	55	20.6	29.7	3.12	65	55	WO_3 10		1.8150	4.68
2	80	1.65	22.0	4.00	4.0	9.0	Al_2O_3 05		1.8141	4.63
3	80	1.45	27.5	3.55		9.5	Al_2O_3 10	GeO_2 40	1.8049	4.64
4	80	1.80	29.5	3.25	7.0		WO_3 35	GeO_2 15	1.8031	4.67
5	80	1.60	38.0	1.90	5.0	10.0	Y_2O_3 30	GeO_2 10	1.8225	4.56
6	120	1.19	32.0	3.30	2.0	7.1	Al_2O_3 10	Li_2O 10	1.8075	4.71
7	55	2.55	2.65	2.95	5.0	9.5	AlF_3 05		1.8240	4.65
8	75	1.80	2.90	3.20	6.5	6.0	MgO 10		1.8123	4.67
9	55	2.10	3.35	2.00	5.0	11.0	YF_3 40		1.8072	4.66
10	55	17.5	3.30	2.58	5.0	7.3	GeO_2 40	MgF_2 19	1.8093	4.64
11	80	17.0	2.85	3.10	6.5	7.1	ZnF_2 10	BaO 09	1.8168	4.67
12	55	2.00	2.40	2.55	5.2	19.8			1.8161	4.40
13	7.8	17.0	27.7	3.11	3.9	6.8	HfO_2 30		1.8225	4.40
14	7.7	15.4	2.69	3.46	2.8	6.7	WO_3 29	HfO_2 30	1.8241	4.52
15	6.0	19.0	2.85	3.10	6.5	7.1	ZnO 10	CaO 09	1.8178	4.68
16	7.0	2.40	2.46	3.15	5.2	7.7			1.7952	4.79
17	5.5	2.36	4.34	1.00	7.1	8.5	WO_3 05	ZnO 14	1.7976	4.65
18	6.8	2.30	3.15	2.84	8.3		TiO_2 20		1.7992	4.65
19	9.5	2.00	3.00	3.40	2.0	3.0	PbO 15		1.7941	4.76
20	7.8	17.0	2.57	3.49	3.9	6.8	SnO_2 20		1.8140	4.59
21	6.0	19.0	2.85	3.10	6.5	7.1	ZnO 10	SrO 09	1.8182	4.69
22	7.0	2.32	2.46	3.15	5.2	7.7	K_2O 05	Na_2O 03	1.7965	4.78
23	8.0	17.0	2.85	3.10	6.5	7.1	ZnO 10	BaF_2 09	1.8151	4.67
24	8.0	17.0	2.85	3.10	6.5	7.1	ZnO 10	SrF_2 09	1.8148	4.67
25	8.0	17.0	2.85	3.10	6.5	7.1	ZnO 10	CaF_2 09	1.8146	4.67

BEST AVAILABLE COPY

本発明による光学ガラスは1300~1400℃で白金
るつば等を使用して溶融し、十分に混合、泡切
れを行なった後、温度降下して1100~1250℃まで
攪拌を続けた後、脈理を除去し、金型に流し込んで、
アニールし、無色均質で加工性の良好な光学ガラ
スを製造することができる。

出願人 株式会社小原光学硝子製造所

代理人 飯 塚 誠 厚

△前記以外の発明者

特開 昭52-14607 (4)

住所 神奈川県相模原市小山673の1
氏名 松 尾 靖 隆